

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 187-Sp.

378244

ACK	C
COS	COS
SUBCLASE C	D

*Memoria Descriptiva*

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PRODUCTO  
DE CAUCHO RESISTENTE AL OZONO.

*Solicitante*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en :  
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

Esta invención se relaciona con un procedi-  
miento para la producción de productos de caucho re-  
sistentes al ozono.

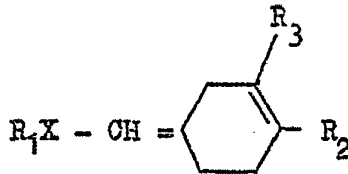
Se ha descubierto que los productos de cau-  
cho resistentes al ozono, a base de cauchos naturales

378244

- 2 -



y/o sintéticos, pueden obtenerse mediante el empleo, como un anti-ozonante, de un compuesto correspondiente a la fórmula general:



5. en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarburo con 3 a 18 átomos de carbono, el cual puede estar interrumpido por un heteroátomo, y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un radical metilo, mientras que X es oxígeno o azufre, junto con una cera anti-ozono consistente al menos en parte de una parafina microcristalina, estando comprendida la relación de la cera al anti-ozonante entre 0,5 y 2,5 y empleándose la mezcla en conjunto en una cantidad de 1 a 10 phr, basado en el caucho.
- 10.
15. Una cera anti-ozono consiste en una mezcla de parafinas macrocristalinas y microcristalinas. La actividad anti-ozono de tal cera se gobierna, en una gran extensión, por el componente de parafina microcristalina, el cual determina así la calidad de la cera anti-ozono. A pesar de esto, generalmente es necesario mantener el contenido en parafina microcristalina de una cera anti-ozono por debajo de su contenido en parafina macrocristalina, debido al elevado costo de las parafinas microcristalinas. Las parafinas microcristalinas son parafinas cuyos índices de refracción son más elevados que los calculados de acuerdo con la
- 20.
25. ecuación 1 (véase: Definición de parafinas microcrista

POOR  
QUALITY



linas, S.W. Ferris; Caracterización de Ceras de Petróleo, Procedimientos del Simposium ASTM TAPPI sobre Ceras del Petróleo, febrero 63, TAPPI STAP Nº 2, páginas 1 a 19).

5. ECUACION 1 :

$$\frac{n_D^{100}}{t} = 0,00035 t + 1,4056$$

t = solidificación en °C.

10. En general, el índice de refracción no excede de 1,4500, representando el límite superior para las parafinas microcristalinas.

Los siguientes compuestos son ejemplos de los ciclohexenos usados de acuerdo con la presente invención:

15. ciclohexen-(3)-ilidemetil-n-butiléter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-n-butiléter, ciclohexen-(3)-ilidemetil-n-hexiléter, ciclohexen-(3)-ilidemetil-i-octiléter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-n-octiléter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-i-noniléter, ciclohexen-(3)-ilidemetil-i-noniléter, ciclohexen-(3)-ilidemetil-n-dodeciléter, ciclohexen-(3)-ilidemetilbenciléter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-n-dodeciltioéter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-4-terc-butilfeniltioéter, 3,4-dimetilciclohexen-(3)-ilidemetil-n-hexiléter, 3- (o 4-) metilciclohexen-(3)-ilidemetil-n-hexiléter,  $\sphericalangle$ ciclohexen-(3)-ilidemetil $\overline{7}$ -metil-etilenglicoléter,  $\sphericalangle$ 3 o 4-metil-ciclohexen-(3)-ilidemetil $\overline{7}$ -hexil-etilenglicoléter,  $\sphericalangle$ 2,5-endometil-en-ciclohexen-(3)-ilidemetil $\overline{7}$ -n-butil-etilenglicoléter,  $\sphericalangle$ ciclohexen-(3)-ilidemetil $\overline{7}$ -metil-dietilenglicoléter,  $\sphericalangle$ ciclohexen-(3)-ilidemetil $\overline{7}$ -

378244



ABR. 1970

5. etil-dietilenglicoléter, [ciclohexen-(3)-ilidenmetil]-  
bencil-etilenglicoléter, [ciclohexen-(3)-ilidenmetil]-  
[2-metil-tioetil]-éter, [ciclohexen-(3)-ilidenmetil]-  
[2-n-butyl-tioetil]-éter y [ciclohexen-(3)-ilidenmetil]-  
[2-bencil-tioetil]-éter.

A continuación se indican combinaciones de un ciclohexeno según la invención y de una parafina:

- 4,0 partes en peso ciclohexen-(3)-ilidenmetil-i-octil-éter;
10. +4,0 partes en peso parafina microcristalina;  
3,0 partes en peso ciclohexen-(3)-ilidenmetil-n-dodeciléter;
- +4,0 partes en peso parafina microcristalina;  
2,0 partes en peso ciclohexen-(3)-ilidenmetil-benciléter.
15. +3,0 partes en peso parafina microcristalina;  
2,0 partes en peso ciclohexen-(3)-ilidenmetil-n-butyl-etilenglicoléter
- +3,0 partes en peso parafina microcristalina;  
2,0 partes en peso ciclohexen-(3)-ilidenmetil-etil-dietilenglicoléter
20. +3,0 partes en peso parafina microcristalina;  
2,0 partes en peso 2,5-endometilen-ciclohexen-(3)-ilidenmetil-n-hexiléter
- +3,0 partes en peso parafina microcristalina.

25. Las combinaciones de acuerdo con la invención, muestran un efecto sinérgico anti-ozono y poseen también la considerable ventaja de que la vida en servicio de los productos puede alargarse considerablemente con una cantidad relativamente pequeña de un co-agente.

30. La combinación se añade al caucho en una can-

378244



5. tidad de 0,5 a 15,0 partes en peso y preferiblemente en una cantidad de 1,0 a 10,0 partes en peso, basado en el contenido en polímero, estando comprendida la relación de la cera al anti-ozonante entre 0,5 y 2,5, siendo con preferencia de 1.

10. Como cauchos adecuados se pueden mencionar, por ejemplo, los polímeros similares al caucho natural o al caucho sintético, conteniendo todavía dobles enlaces, obtenidos a partir de, por ejemplo, una diolefina conjugada, tal como butadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homólogos, o un copolímero de esta diolefina conjugada con un compuesto vinílico polimerizable, tal como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y un acrilato o un metacrilato.

15. El efecto de las combinaciones empleadas, según la presente invención, se traduce tanto en un nivel mejorado de estabilización de los artículos de caucho contra los efectos del ozono, especialmente a una temperatura elevada, como en una prolongada vida de servicio.

20. EJEMPLO 1 -

Se prepararon las siguientes mezclas en rodillos mezcladores:

	<u>Partes en peso</u>
Copolímero de estireno-butadieno. . . . .	50,0
25. Crepé ligero . . . . .	50,0
Oxido de zinc . . . . .	5,0
Creta precipitada . . . . .	120,0
Sílice precipitada (superficie BET: 180 m <sup>2</sup> /g) . . . . .	35,0
30. Dietilenglicol . . . . .	2,5

378244



partes en peso

- |     |  |      |
|-----|--|------|
|     | Plastificante de aceite mineral nafténico  | 10,0 |
|     | Una mezcla de fenoles alquil- y aralquil   |      |
|     | sustituídos . . . . .  | 1,0  |
| 5.  | Acido esteárico . . . . .  | 1,0  |
|     | Benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida . . .   | 0,8  |
|     | N,N'-difenilguanidina. . . . .   | 0,3  |
|     | Disulfuro tetrametiltiurámico. . . . .   | 0,3  |
|     | Azufre . . . . .   | 2,0  |
| 10. | un anti-ozonante de acuerdo con la Tabla 1,<br><sup>⊗</sup><br>una cera anti-ozono de acuerdo con la tabla 1   |      |
|     | ⊗ Una cera especial consistente en una mezcla de 35<br>partes en peso de una cera microcristalina con las si-<br>guientes propiedades:   |      |
| 15. | Punto de solidificación : 71°C.  |      |
|     | $n_D^{100}$ , medido : 1,4334  |      |
|     | $n_D^{100}$ , calculado según la<br>ecuación 1 : 1,4304  |      |
| 20. | y 65 partes en peso de una cera macrocristalina con las<br>siguientes propiedades:   |      |
|     | Punto de solidificación : 62°C.  |      |
|     | $n_D^{100}$ , medido : 1,4247  |      |
| 25. | $n_D^{100}$ , calculado según la<br>ecuación 1 : 1,4273  |      |
| 30. | Muestras de ensayo que medían 0,4 x 4,5 x 4,5<br>cm y 0,4 x 4,5 x 5,5 cm se prepararon a partir de estas<br>mezclas y se vulcanizaron en una prensa durante 15 minu-<br>tos a 143°C. |      |

378244



5. A continuación, 4 muestras de ensayo se sujetaron individualmente en un bastidor de plástico de tal forma que en su superficie se desarrollaron alargamientos de 10, 20, 35 y 60%. Las muestras de ensayo sujetadas se trataron con una corriente de aire que contenía 200 partes de ozono por 100 millones de partes de aire. La formación de rajaduras se evaluó a ciertos intervalos, tal como se indica en la siguiente tabla, e incluye tanto el número total de rajaduras formadas que resultaron visibles a simple vista, como también su longitud media de acuerdo con el siguiente esquema:

<u>Número de rajaduras</u>		<u>Longitud media de las rajaduras.</u>	
Ninguna rajadura	0	Ninguna formación de rajaduras	0
1 - 2 rajaduras	1	Apenas visibles	1
3 - 9 "	2	1 - 3 mm	2
10 - 24 "	3	3 - 8 mm	3
25 - 79 "	4	Superior a 8 mm	4
80 - 249 "	5		
Superior a 250 "	6		

20. En las siguientes tablas, las dos cifras están separadas por una línea oblicua, siendo la primera de ellas la representativa del número de rajaduras. En las tablas, el símbolo "+" significa que la muestra de ensayo rompió.

378244

T A B L A 1.



a) Ningún anti-ozonante:

Horas:	2	10	33	66	153
--------	---	----	----	----	-----

Alargamiento en %:

5.	10	4/1	4/2	4/4	4/4	+
	20	5/1	5/2	4/4	4/4	+
	35	6/1	6/2	4/4	4/4	+
	60	6/1	6/2	4/4	4/4	+

b) 3,0 partes en peso de cera anti-ozono:

10.	Horas:	2	10	33	66	153
-----	--------	---	----	----	----	-----

Alargamiento en %:

	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	3/2	4/3	4/4	+	+
15.	60	4/2	4/4	4/4	+	+

c) 2,0 Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-benciléter:

Horas	2	10	33	66	153
-------	---	----	----	----	-----

Alargamiento en %:

20.	10	2/1	4/2	4/3	4/3	4/4
	20	4/1	5/2	5/3	5/3	4/4
	35	6/1	6/2	5/3	4/4	4/4
	60	6/1	6/2	5/3	4/4	4/4

- 9 -  
378244

TABLA 1 (continuación)



d) 3,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-benciléter:

Horas:	2	10	33	66	153
--------	---	----	----	----	-----

5. Alargamiento en %:

10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

10. e) 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-n-dodeciléter:

Horas:	2	10	33	66	153
--------	---	----	----	----	-----

Alargamiento en %:

10	2/1	4/2	4/3	4/4	4/4
20	4/1	5/2	5/3	4/4	4/4
35	5/1	6/2	4/4	4/4	+
60	5/1	6/2	4/4	4/4	+

15.

f) 3,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-n-dodeciléter:

Horas:	2	10	33	66	153
--------	---	----	----	----	-----

20. Alargamiento en %:

10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

373244  
Tabla i (continuación)



g) 2,0 Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-i-  
noniléter:

Horas:                    2            10            33            66            153

---

5.            Alargamiento en %:

10	0/0	0/0	3/3	3/3	2/4
20	0/0	5/2	5/3	5/3	4/4
35	4/1	6/1	6/2	5/3	4/4
60	4/1	6/1	6/2	5/3	4/4

---

10.            h) 3,0 partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes  
en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-i-noniléter:

Horas:                    2            10            33            66            153

---

Alargamiento en %:

15.

10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

---

i) 2 Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-i-  
octiléter:

20.

Horas:                    2            10            33            66            153

---

Alargamiento en %:

25.

10	2/1	3/2	4/3	4/3	3/4
20	3/1	5/2	5/3	5/3	4/4
35	5/1	6/2	5/3	5/3	4/4
60	5/1	6/2	5/3	4/4	4/4

---



Tabla 1 (continuación)

	k)	<u>3,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-1-octil-éter:</u>					
5.		Horas:	2	10	33	66	153
		Alargamiento en %:					
		10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
		20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
		35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
10.		60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	l)	<u>2,0 Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-n-butil-etilenglicoléter:</u>					
		Horas:	2	10	33	66	153
		Alargamiento en %:					
15.		10	0/0	3/1	4/2	4/2	4/4
		20	0/0	4/1	5/2	5/2	4/4
		35	0/0	4/1	5/2	5/2	5/3
		60	0/0	4/1	5/2	6/2	4/4
20.	m)	<u>3,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetil-n-butil-etilenglicoléter:</u>					
		Horas:	2	10	33	66	153
		Alargamiento en %:					
25.		10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
		20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
		35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
		60	0/0	0/0	2/1	2/4	+

578244



1970

Tabla 1 (continuación)

n) 2,0 Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-etil-dietilenglicoléter:

Horas:	2	10	33	66	153	
5.	Alargamiento en %:					
	10	0/0	4/2	5/3	5/2	4/4
	20	0/0	5/2	5/2	5/3	4/4
	35	0/0	5/2	5/3	5/3	4/4
	60	0/0	5/2	5/3	5/3	4/4

10. o) 3,0 partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-dietilenglicoléter:

Horas:	2	10	33	66	153	
15.	Alargamiento en %:					
	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

20. p) 2. Partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidemetil-metil-dietilenglicoléter:

Horas:	2	10	33	66	153	
25.	Alargamiento en %:					
	10	0/0	3/2	3/3	3/4	3/4
	20	0/0	5/2	5/3	4/4	4/4
	35	0/0	6/1	6/2	5/3	4/4
	60	0/0	6/1	6/2	5/3	4/4



378244  
Tabla 1 (continuación)

r) 3,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidimetil-metil-di-etilenglicoléter:

5.	Horas:	2	10	33	66	153
	Alargamiento en %:					
	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
10.	60	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

EJEMPLO 2 -

La mezcla de ensayo, la vulcanización y las condiciones del ensayo fueron como en el ejemplo 1, excepto que en lugar de 200 partes de ozono a temperatura ambiente, la corriente de aire contenía 50 partes de ozono por 100 millones de partes de aire a 40°C.

T A B L A 2.

a) Ningún anti-ozonante/ninguna cera anti-ozono:

20.	Horas:	2	10	33	66	153
	Alargamiento en %:					
	10	0/0	5/1	5/2	5/2	4/4
	20	0/0	6/1	6/2	6/2	4/4
	35	0/0	6/1	5/3	5/3	4/4
	60	0/0	6/1	5/3	5/3	4/4

378<sup>14</sup>244



Tabla 2 (continuación)

b) 4,0 Partes en peso de cera anti-ozono:

Horas:	2	10	33	66	153	
Alargamiento en %:						
5.	10	0/0	0/0	3/3	3/3	2/4
	20	0/0	0/0	3/3	3/3	3/4
	35	0/0	0/0	4/3	4/3	4/4
	60	0/0	2/1	3/4	3/4	↓

10. c) 4,0 Partes en peso de parafina (macrocrystalina pura):

Horas:	2	10	33	66	153	
Alargamiento en %:						
	10	0/0	5/1	5/3	5/3	4/4
	20	0/0	5/1	5/3	5/3	4/4
15.	35	0/0	6/1	5/3	4/4	4/4
	60	0/0	6/2	5/3	4/4	4/4

d) 4,0 Partes en peso de cera anti-ozono más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidenmetilbenciléter:

Horas:	2	10	33	66	153	
Alargamiento en %:						
20.	10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	60	0/0	0/0	0/0	4/1	6/1

378244



Tabla 2 (continuación)

e). 4,0 Partes en peso de parafina (macrocrystalina pura más 2,0 partes en peso de ciclohexen-(3)-ilidimetilbenciléter:

Horas:	2	10	33	66	153
Alargamiento en %:					
10	0/0	0/0	0/0	0/0	4/1
20	0/0	0/0	4/1	4/1	4/2
35	0/0	0/0	6/1	6/2	5/3
60	0/0	0/0	6/1	6/2	5/3

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 5 de abril de 1969, nº P 19 17 600.2; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la producción de un producto de caucho resistente al ozono;
- 5.
  - 10.
  - 15.

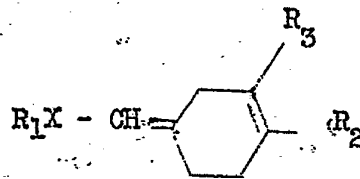
378244



4 ABR. 1970

caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la producción de un producto de caucho resistente al ozono, a base de un caucho natural y/o sintético, caracterizado porque comprende mezclar el producto de caucho con un compuesto de fórmula general:



10. en la que  $R_1$  es un radical hidrocarburo con 3 a 18 átomos de carbono, el cual puede estar también interrumpido por un heteroátomo, y  $R_2$  y  $R_3$ , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un radical metilo, y X es oxígeno o azufre, en combinación con una cera anti-ozono consistente al menos en parte en una parafina microcristalina, siendo la relación de la cera al anti-ozonante del orden de 0,5 a 2,5 y mezclándose la combinación total con el producto de caucho en una cantidad de 1 a 10 pHr, basado en el producto de caucho.

15. 2.-Procedimiento para la producción de un producto de caucho resistente al ozono; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 ABR. 1970

KAUTSCHFABRIKEN BAYER AG. LEINZGEMEINSCHAFT  
 J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
 D. P. Firmador: F. Hernández Ruiz